

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 5 日
Date of Application:

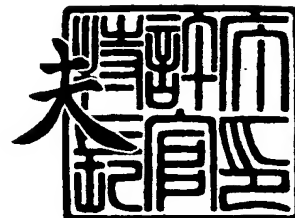
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 2 3 7 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 8 2 3 7 1]

出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 1 4 7 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 FJ-0217

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 割石 幸司

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 小野 三千夫

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080012

【弁理士】

【氏名又は名称】 高石 橘馬

【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009324

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 9907443

●
【プルーフの要否】 要

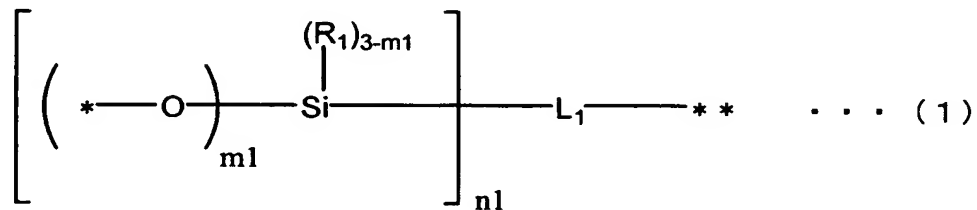
【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機-無機ハイブリッド型プロトン伝導膜及び燃料電池

【特許請求の範囲】

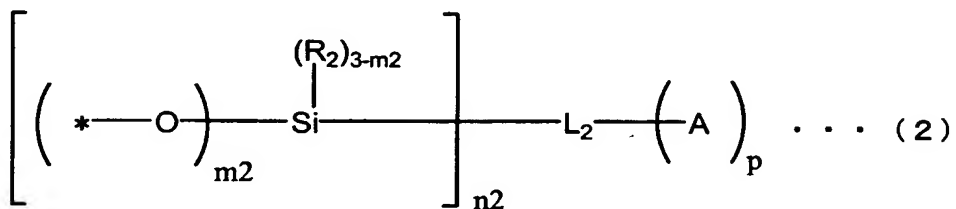
【請求項 1】 有機分子鎖及びプロトン供与性基を含む基が、ケイ素酸素 3 次元架橋マトリックスに共有結合した構造を含むプロトン伝導膜において、下記一般式(1)：

【化 1】



(一般式(1)中、 R_1 はアルキル基又はアリール基を表し、 L_1 は $(n1+1)$ 価の連結基を表し、 $m1$ は 1～3 の整数を表し、 $n1$ は 1～4 の整数を表し、*はケイ素原子に結合する位置を表し、**は有機高分子鎖に結合する位置を表す。) 及び下記一般式(2)：

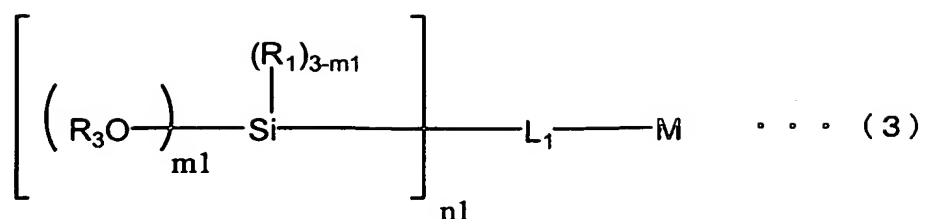
【化 2】



(一般式(2)中、 R_2 はアルキル基又はアリール基を表し、 L_2 は $(n2+p)$ 価の連結基を表し、 A はプロトン供与性基を表し、 $m2$ は 1～3 の整数を表し、 $n2$ は 1～4 の整数を表し、 p は 1～3 の整数を表し、*はケイ素原子に結合する位置を表す。) で表される部分構造を含むことを特徴とするプロトン伝導膜。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のプロトン伝導膜において、前記一般式(1)で表される部分構造が下記一般式(3)：

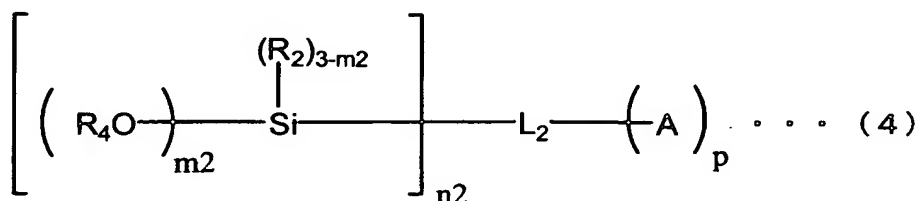
【化 3】



(一般式(3)中、 R_1 はアルキル基又はアリール基を表し、 R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基又はシリル基を表し、 L_1 は $(n1+1)$ 価の連結基を表し、 M は重合により炭素-炭素結合又は炭素-酸素結合を形成しうる重合性基を表し、 $m1$ は 1～3 の整数を表し、 $n1$ は 1～4 の整数を表し、 $m1$ が 2 以上のとき R_3 は同一でも異なってもよい。) で表される有機ケイ素化合物を前駆体としたゾルーゲル反応により形成されることを特徴とするプロトン伝導膜。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載のプロトン伝導膜において、前記一般式(2)で表される部分構造が下記一般式(4)：

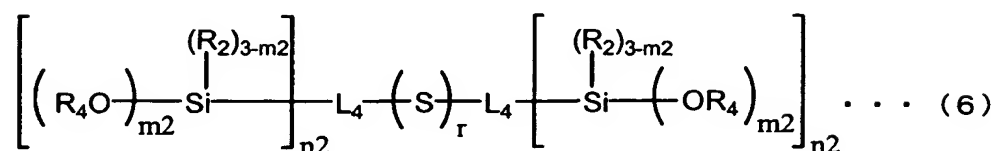
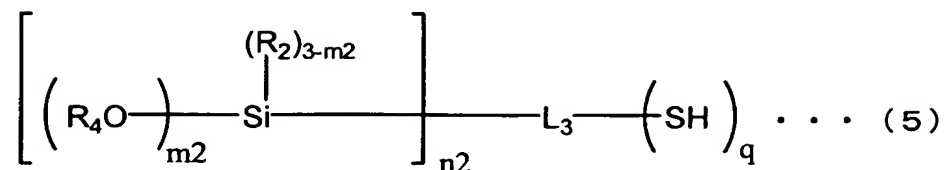
【化 4】



(一般式(4)中、 R_2 はアルキル基又はアリール基を表し、 R_4 は水素原子、アルキル基、アリール基又はシリル基を表し、 L_2 は $(n2+p)$ 価の連結基を表し、 A はプロトン供与性基を表し、 $m2$ は 1～3 の整数を表し、 $n2$ は 1～4 の整数を表し、 p は 1～3 の整数を表し、 $m2$ が 2 以上のとき R_4 は同一でも異なってもよい) で表される有機ケイ素化合物を前駆体としたゾルーゲル反応により形成されることを特徴とするプロトン伝導膜。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載のプロトン伝導膜において、下記一般式(5)及び／又は(6)：

【化 5】



(一般式(5)及び(6)中、 R_2 はアルキル基又はアリール基を表し、 R_4 は水素原子、アルキル基、アリール基又はシリル基を表し、 L_3 は (n_2+q) 価の連結基を表し、 L_4 は (n_2+1) 価の連結基を表し、 m_2 は1～3の整数を表し、 n_2 は1～4の整数を表し、 q は1～3の整数を表し、 r は2～5の整数を表し、 m_2 が2以上のとき R_4 は同一でも異なってもよい。)で表される有機ケイ素化合物を含む溶液を酸化処理して得られるスルホン酸ゾルを用いることを特徴とするプロトン伝導膜。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載のプロトン伝導膜を用いることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エネルギーデバイス、電気化学センサー、表示素子等に利用される有機-無機ハイブリッド型プロトン伝導膜、及びそれを用いた固体高分子型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、固体高分子型燃料電池は地球環境にやさしいクリーンな発電装置として、家庭用電源、車載用電源等への実用化が期待されている。これらの固体高分子型燃料電池では、水素と酸素を燃料として使用するものが主流となっている。また、最近では燃料として水素の代わりにメタノールを用いる直接メタノール型燃

料電池（DMFC）が提案され、リチウム 2 次電池に代わる携帯機器用高容量電池として期待され、活発に研究されている。

【 0 0 0 3 】

固体高分子型燃料電池用電解質膜（プロトン伝導膜）の重要な機能は、正極触媒電極に供給される燃料（水素、メタノール水溶液等）と負極に供給される酸化剤ガス（酸素等）を物理的に絶縁すること、正極と負極を電氣的に絶縁すること、及び正極上で生じるプロトンを負極に伝達することである。これらの機能を満たすためには、ある程度の機械的強度と高いプロトン伝導性が要求される。

【 0 0 0 4 】

固体高分子型燃料電池用電解質膜には、一般にナフィオン（登録商標）に代表されるスルホン酸基含有パーフルオロカーボン重合体が用いられている。これらの電解質膜はイオン伝導度に優れ、機械的強度も比較的高いものであるが、以下のような改善すべき点がある。すなわち、これらの電解質膜では膜に含まれる水とスルホン酸基により生成したクラスターチャンネルの中で水を介してプロトンが伝導するため、イオン伝導度が電池使用環境の湿度による膜含水率に大きく依存する。固体高分子燃料電池は、CO による触媒電極の被毒低減と触媒電極の高活性化の観点から、100～150℃の温度領域で作動させるのが好ましい。しかし、このような中温度領域では電解質膜の含水率の低下とともにイオン伝導度が低下するため、期待した電池特性が得られないことが問題となっている。また、電解質膜の軟化点が120℃付近にあり、この温度域で作動させた場合には電解質膜の機械的強度も問題となる。一方、これらの電解質膜をDMFCに用いた場合には以下のような問題が生じる。すなわち、本質的に含水し易いこれらの膜は、燃料のメタノールに対するバリア性が低いため、正極に供給したメタノールが電解質膜を透過し負極に到達してしまう。これが原因となり電池出力が低下する、いわゆるメタノールクロスオーバー現象が大きな問題となっており、DMFC実用化のための解決すべき重要な課題の一つとなっている。

【 0 0 0 5 】

このような状況下、ナフィオン（登録商標）に代わるプロトン伝導膜を開発する機運が高まり、幾つかの有望な電解質材料が提案されている。例えば、無機プ

ロトン伝導材料としては、「ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリー (Journal of Physical Chemistry) B」, 1999年, 第103巻, p. 9468、「フィジカル・レビュー (Physical. Review.) B」, 1997年, 第55巻, p. 12108、特開2000-272932号公報、特開2000-256007号公報、特開2000-357524号公報、特開2001-93543号公報等に記載のプロトン伝導性ガラスが知られている。これらは、テトラアルコキシシランを酸の存在下、ゾルーゲル法により重合して得られるものであり、高温域での湿度依存性が小さいことが知られている。しかし、柔軟性が無く、極めて脆い材料であるため、大面積の膜を作製するのが困難であり、燃料電池用電解質としては適当でない。

【0006】

そこで、有機ケイ素化合物を前駆体とし、プロトン酸の存在下でゾルーゲル反応により生成するシロキサンネットワーク中に柔軟性を付与するための有機成分を導入し、得られた有機-無機ナノハイブリッド材料にプロトン供与体（例えば、リン酸、タンゲストリン酸、タンゲストケイ酸等のヘテロポリ酸等）を添加してガラスの脆さを克服したプロトン伝導材料が提案されている（例えば、特許文献1及び非特許文献1-2参照）。しかし、このような有機-無機ハイブリッド型プロトン伝導材料は、燃料として供給されるメタノール水溶液に浸漬すると添加したプロトン供与体が燃料中に溶解し、伝導膜外へ溶出するという問題がある。また、プロトン供与体であるスルホ基をシロキサンネットワーク中に共有結合で固定化した有機-無機ハイブリッド材料が提案されている（例えば、特許文献2および非特許文献3参照）。しかし、通常これらの材料は柔軟性が無く、極めて脆いため膜作製が困難である。また、DMFC用途に重要な特性であるメタノール透過性に関しては十分な記載がない。

【0007】

【特許文献1】

特許第3103888号公報（第4-7頁）

【特許文献2】

ドイツ特許 DE 10061920A1公報

【非特許文献1】

「エレクトロキミカ アクタ (Electrochimica Acta)」, 1998年, 第10-11巻, 第43号, p. 1301

【非特許文献 2】

「工業材料」, 日刊工業新聞社, 2002年, 第50巻, p. 39

【非特許文献 3】

「ソリッド ステート イオニクス (Solid State Ionics)」, 2001年, 第145号, p. 127

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、プロトン供与体の溶出が少なくDMFC用として好適なメタノール透過性の低いプロトン伝導膜、及びそれを用いた燃料電池を提供することである。

【0 0 0 9】

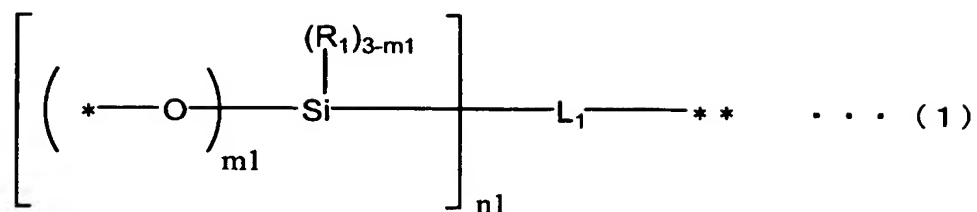
【課題を解決するための手段】

上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、ゾルーゲル反応の前駆体として有機化合物中に重合性基と加水分解性のケイ素アルコキシドを置換基として導入した化合物、及びプロトン供与性基又はその前駆体を置換基として導入した化合物を用い、ゾルーゲルプロセスによる加水分解及び重縮合反応により、柔軟性と固定化された十分なプロトン供与体を有し、かつメタノール透過性が低い有機-無機複合膜が得られることを発見し、本発明に想到した。

【0 0 1 0】

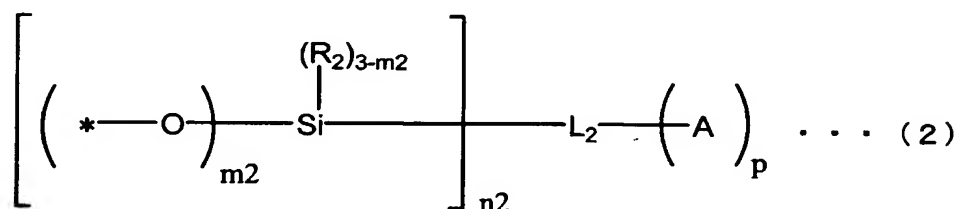
すなわち、有機分子鎖及びプロトン供与性基を含む基が、ケイ素酸素 3 次元架橋マトリックスに共有結合した構造を含む本発明のプロトン伝導膜は、下記一般式(1)：

【化6】



(一般式(1)中、 R_1 はアルキル基又はアリール基を表し、 L_1 は $(n1+1)$ 価の連結基を表し、 $m1$ は1～3の整数を表し、 $n1$ は1～4の整数を表し、 $*$ はケイ素原子に結合する位置を表し、 $**$ は有機高分子鎖に結合する位置を表す。)及び下記一般式(2)：

【化7】

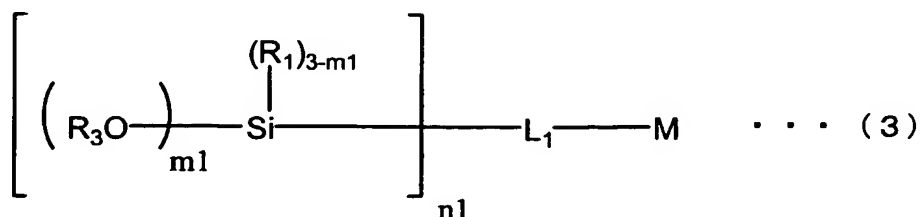


(一般式(2)中、 R_2 はアルキル基又はアリール基を表し、 L_2 は $(n2+p)$ 価の連結基を表し、 A はプロトン供与性基を表し、 $m2$ は1～3の整数を表し、 $n2$ は1～4の整数を表し、 p は1～3の整数を表し、 $*$ はケイ素原子に結合する位置を表す。)で表される部分構造を含むことを特徴とする。

【0011】

前記一般式(1)で表される部分構造は下記一般式(3)：

【化8】



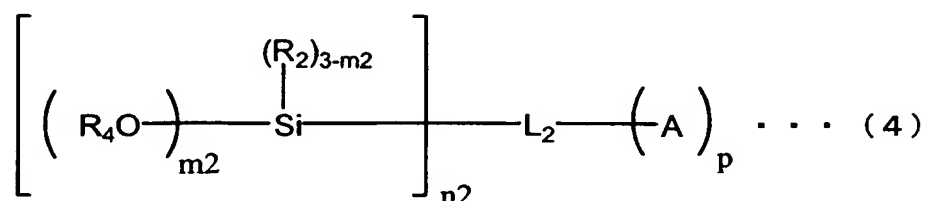
(一般式(3)中、 R_1 はアルキル基又はアリール基を表し、 R_3 は水素原子、アルキ

ル基、アリール基又はシリル基を表し、 L_1 は (n_1+1) 価の連結基を表し、 M は重合により炭素-炭素結合又は炭素-酸素結合を形成しうる重合性基を表し、 m_1 は 1～3 の整数を表し、 n_1 は 1～4 の整数を表し、 m_1 が 2 以上のとき R_3 は同一でも異なってもよい。) で表される有機ケイ素化合物を前駆体としたゾルーゲル反応により形成されるのが好ましい。

【0012】

前記一般式(2)で表される部分構造は下記一般式(4)：

【化9】



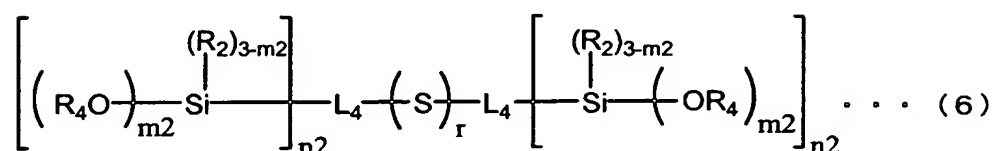
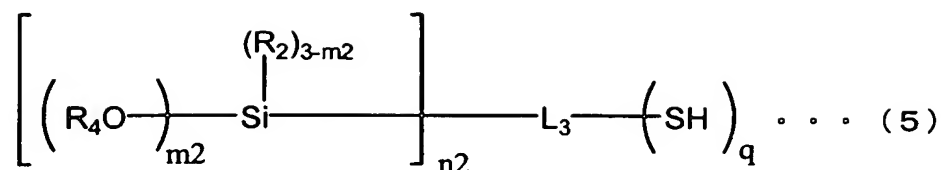
(一般式(4)中、 R_2 はアルキル基又はアリール基を表し、 R_4 は水素原子、アルキル基、アリール基又はシリル基を表し、 L_2 は (n_2+p) 価の連結基を表し、 A はプロトン供与性基を表し、 m_2 は 1～3 の整数を表し、 n_2 は 1～4 の整数を表し、 p は 1～3 の整数を表し、 m_2 が 2 以上のとき R_4 は同一でも異なってもよい) で表される有機ケイ素化合物を前駆体としたゾルーゲル反応により形成されるのが好ましい。

【0013】

さらに一般式(2)で表される部分構造は、下記一般式(4)及び／又は一般式(5)

：

【化10】



(一般式(5)及び(6)中、 R_2 はアルキル基又はアリール基を表し、 R_4 は水素原子、アルキル基、アリール基又はシリル基を表し、 L_3 は (n_2+q) 価の連結基を表し、 L_4 は (n_2+1) 価の連結基を表し、 m_2 は1～3の整数を表し、 n_2 は1～4の整数を表し、 q は1～3の整数を表し、 r は2～5の整数を表し、 m_2 が2以上のとき R_4 は同一でも異なってもよい。)で表される有機ケイ素化合物を含む溶液を酸化処理して得られるスルホン酸ゾルにより形成されるのが好ましい。

【0014】

本発明のプロトン伝導膜は、下記の条件を満たすことにより一層優れた性能が得られる。

- (1) R_1 は炭素数1～10のアルキル基が好ましい。
- (2) L_1 はアルキレン基、アリーレン基、 $-\text{O}-$ 又はこれらを2つ以上組み合わせてなる連結基が好ましい。
- (3) m_1 は2又は3が好ましい。
- (4) n_1 は1が好ましい。
- (5) R_2 は炭素数1～10のアルキル基が好ましい。
- (6) L_2 はアルキレン基、アリーレン基又はこれらを2つ以上組み合わせてなる連結基が好ましい。
- (7) m_2 は2又は3が好ましい。
- (8) n_2 は1が好ましい。
- (9) R_3 は炭素数1～10のアルキル基が好ましい。

- (10) Mはエチレン性不飽和残基、エポキシ基、又はオキセタニル基が好ましい。
 (11) R₄は炭素数1～10のアルキル基が好ましい。
 (12) 酸化剤は水溶性の酸化剤が好ましい。
 (13) 酸化剤は過酸化水素又は過酢酸が好ましい。

【0015】

本発明のプロトン伝導膜は、燃料電池の電解質膜として好適である。

【0016】

【発明の実施の形態】

[1] 重合性基含有有機ケイ素化合物及びスルホン酸基含有前駆体

[1-1] 重合性基含有ケイ素化合物

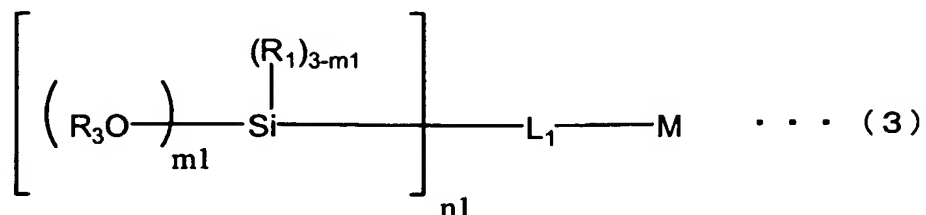
本発明の有機-無機ハイブリッド型プロトン伝導膜は、重合性基と加水分解性のケイ素アルコキシドを置換基として導入した化合物、及びプロトン供与性基又はその前駆体を置換基として導入した化合物を前駆体としてゾルーゲル反応により得られる、一般式(1)及び一般式(2)で表される部分構造を有するケイ素酸素が3次元に架橋された重合体である。ここでいうゾルーゲル反応については例えば、作花済夫著、「ゾルーゲル法の科学」、アグネ承風社に詳しく述べられている。

【0017】

一般式(1)で表される部分構造を形成するのに好ましい前駆体としては、一般式(3)で表される化合物が挙げられる。

【0018】

【化11】



【0019】

一般式(3)中、R₁はアルキル基又はアリール基を表し、R₃は水素原子、アルキ

ル基、アリール基又はシリル基を表す。 R_1 及び R_3 で表されるアルキル基の好ましい例としては、直鎖状、分岐鎖状又は環状アルキル基（例えば炭素数1～20のアルキル基であり、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-デシル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基等）が挙げられ、 R_1 及び R_3 で表されるアリール基の好ましい例としては、炭素数6～20の置換又は無置換のフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。また、 R_3 で表されるシリル基の好ましい例としては、炭素数1～10のアルキル基から選ばれた3つのアルキル基で置換されたシリル基（トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基等）、又はポリシロキサン基（ $-(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{H}$ （ $n=10\sim100$ ）等）が挙げられる。 R_1 及び R_3 はさらに置換基で置換されていてもよい。好ましい置換基としては以下の基が挙げられる。

【0020】

1. アルキル基

アルキル基は置換基を有していてもよく、より好ましくは炭素数1～24、さらに好ましくは炭素数1～10のアルキル基であり、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、*t*-オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシルメチル基、オクチルシクロヘキシル基等である。

【0021】

2. アリール基

アリール基は置換基を有していても縮環していてもよく、より好ましくは炭素数6～24のアリール基であり、例えばフェニル基、4-メチルフェニル基、3-シアノフェニル基、2-クロロフェニル基、2-ナフチル基等である。

【0022】

3. 複素環基

複素環基は置換基を有していても縮環していてもよく、含窒素複素環基のときは環中の窒素が4級化していてもよい。より好ましくは炭素数2～24の複素環基

であり、例えば4-ピリジル基、2-ピリジル基、1-オクチルピリジニウム-4-イル基、2-ピリミジル基、2-イミダゾリル基、2-チアゾリル基等である。

【0023】

4. アルコキシ基

より好ましくは炭素数1～24のアルコキシ基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、メトキシエトキシ基、メトキシペンタ(エチルオキシ)基、アクリロイルオキシエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基等である。

【0024】

5. アシルオキシ基

より好ましくは炭素数1～24のアシルオキシ基であり、例えばアセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等である。

【0025】

6. アルコキシカルボニル基

より好ましくは炭素数2～24のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等である。

【0026】

7. シアノ基

8. フルオロ基

9. アルコキシカルボニル基

10. シアノ基

11. メルカプト基

これらの置換基はさらに置換基を有していてもよい。

【0027】

Mは重合性基を表し、好ましくは炭素-炭素又は炭素-酸素結合を新たに形成し重合体を生成しうる基であり、例えばエチレン性不飽和残基を有する基(アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、エチニル基等)、環状アルキレンオキシド基(エポキシ基、オキセタニル基等)等が挙げられる。中でもアクリロイル基、メタクリロイル基、環状アルキレンオキシド基等が好ましい。

【 0 0 2 8 】

L_1 は重合性基Mと $-\text{Si}(\text{OR}_3)_{m_1}(\text{R}_1)_{3-m_1}$ 基を結合する連結基を表す。連結基の例としては、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{N R}'-$ (R' は水素原子又はアルキル基を表す。)、 $-\text{SO}_2-$ 、これらを2つ以上組み合わせてなる連結基等が挙げられる。 L_1 は、アルキレン基、アリーレン基、 $-\text{O}-$ 及びこれらを2つ以上組み合わせてなる連結基であるのが好ましい。また、 m_1 は2～3の整数が好ましく、 n_1 は1が好ましい。

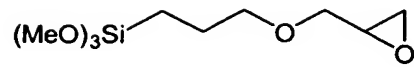
【 0 0 2 9 】

以下に一般式(3)で表される化合物の具体例を挙げるがこれらに限定されるものではない。

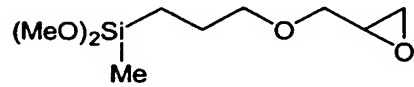
【 0 0 3 0 】

【化12】

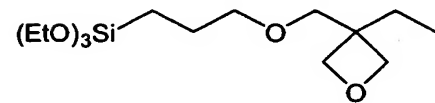
(3-1)



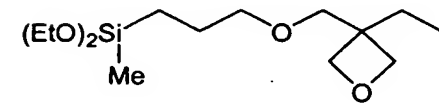
(3-2)



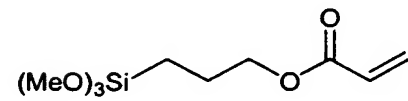
(3-3)



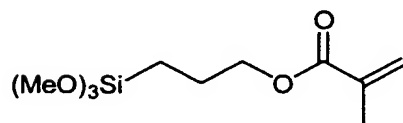
(3-4)



(3-5)



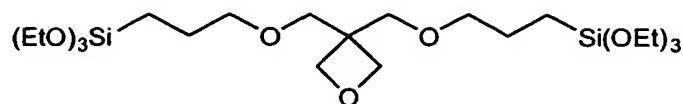
(3-6)



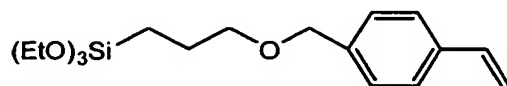
【0031】

【化13】

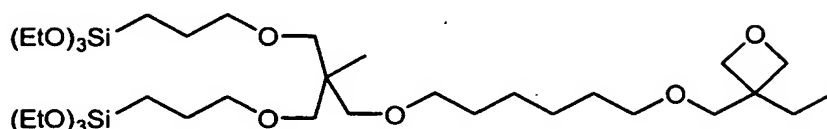
(3-7)



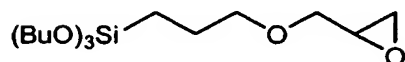
(3-8)



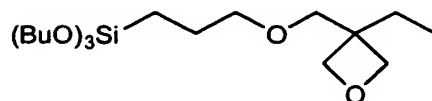
(3-9)



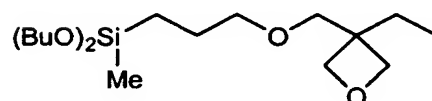
(3-10)



(3-11)



(3-12)



【0032】

一般式(1)中の R_1 、 L_1 、 m_1 及び n_1 は、それぞれ一般式(3)中のそれらと同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0033】

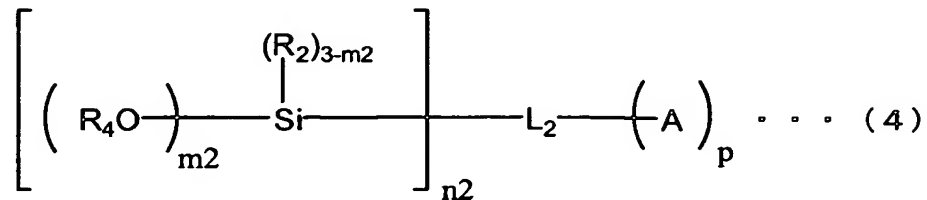
[1-2] プロトン供与性基含有前駆体

本発明のプロトン伝導膜では、一般式(2)で表される部分構造によりプロトン

供与性基Aを含む基がケイ素酸素3次元架橋マトリックスに共有結合する。一般式(2)で表されるプロトン供与性基Aを含む部分構造は、一般式(4)で表されるケイ素化合物を前駆体としたゾルーゲル反応により形成することができる。

【0034】

【化14】



【0035】

一般式(4)中、R₂、R₄、m₂及びn₂はそれぞれ一般式(3)におけるR₁、R₃、m₁及びn₁と同義であり、好ましい範囲も同様である。プロトン供与性基AはpK_a4以下の酸残基が好ましく、例えば、-SO₃H、-P(O)(OH)、-OP(O)(OH)₂、-COOH等が挙げられる。プロトン供与性基Aとして特に好ましくは、pK_aの低い-SO₃H基である。pは1～3の整数を表す。

【0036】

L₂は(n₂+p)個の連結基を表し、プロトン供与性基Aと-Si(OR₄)_{m2}(R₂)_{3-m2}基を結合する連結基である。連結基の例としては、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-O-、-S-、-CO-、-NR'- (R'は水素原子又はアルキル基)、-SO₂-、これらを2つ以上組み合わせてなる連結基等が挙げられる。L₂で表される連結基は、アルキレン基、アリーレン基及びこれらを2つ以上組み合わせてなる連結基が好ましく、プロピレン基、メチレン基及びフェニレン基が特に好ましい。m₂は2又は3が好ましく、n₂は1が好ましい。一般式(2)中のR₂、L₂、m₂、n₂、A及びpは、それぞれ一般式(4)中のそれらと同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0037】

一般式(4)で表される前駆体はそれ自身の酸で縮合しゲル化し易いため、一般式(5)及び／又は(6)で表されるメルカプト基又は-(S)_r-基(rは2～5の整数を表す。)含有化合物を酸化した溶液を本発明のプロトン伝導膜を作製するため

の前駆体ゾルとして用いるのが好ましい。SH基及び $-(S)_r$ -基は、酸化剤によって酸化されてスルホ基に変換しうる基である。反応に用いる酸化剤としては、「実験化学講座」(丸善(株))に記載されている硫黄化合物を酸化可能な酸化剤が挙げられる。酸化剤の例としては、ヨウ素、臭素等のハロゲン化合物、過酢酸、3-クロロ-過安息香酸、モノ過フタル酸等の有機過酸、過酸化水素、過マンガン酸カリウム等が挙げられる。酸化剤は好ましくは水溶性の酸化剤であり、例えば過酸化水素、過酢酸等である。

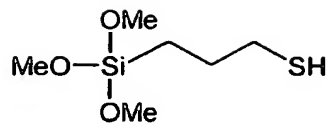
【0038】

一般式(5)及び(6)中、 R_2 、 R_4 、 m_2 及び n_2 は、それぞれ一般式(4)中のそれらと同義であり、好ましい範囲も同様である。 R_4 はその少なくとも一つが炭素数4以上であるのが特に好ましい。一般式(5)中、 L_3 及び q はそれぞれ一般式(4)中の L_2 及び p と同義であり、好ましい範囲も同様である。一般式(6)中、 L_4 は (n_2+1) 価の連結基を表し、好ましい範囲は一般式(4)中の L_2 の好ましい範囲と同様である。また r は2～5の整数を表す。以下に一般式(5)及び(6)で表される好ましい化合物を例示するが、これらに限定されない。

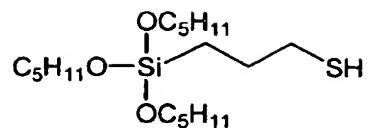
【0039】

【化15】

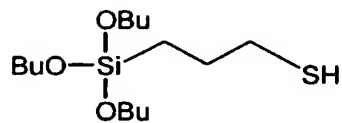
(5-1)



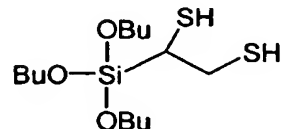
(5-6)



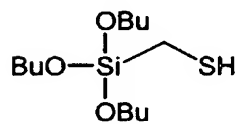
(5-2)



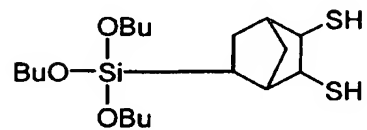
(5-7)



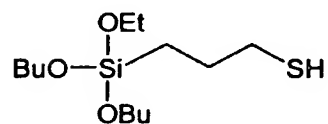
(5-3)



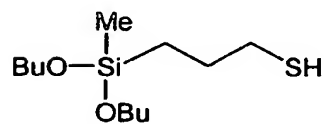
(5-8)



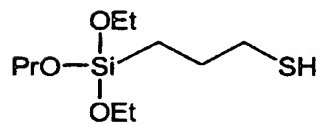
(5-4)



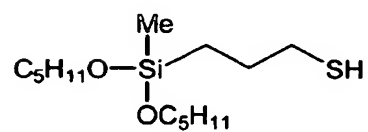
(5-9)



(5-5)



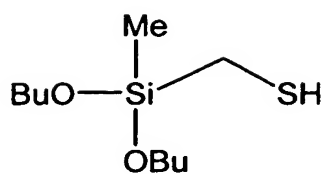
(5-10)



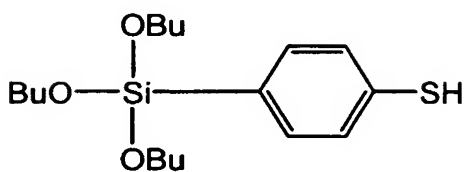
【0040】

【化16】

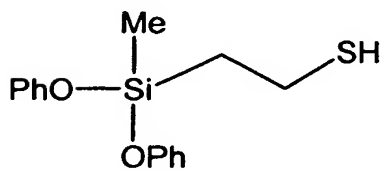
(5-11)



(5-12)



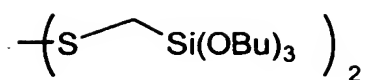
(5-13)



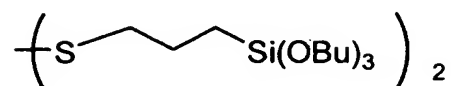
【0041】

【化17】

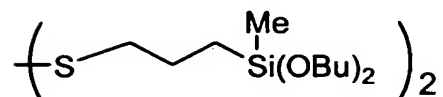
(6-1)



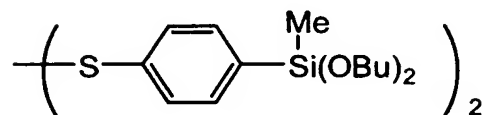
(6-2)



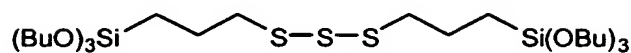
(6-3)



(6-4)



(6-5)



【0042】

[2] プロトン伝導膜の作製法

[2-1] ゾルーゲル法

本発明では、一般にゾルーゲル法と呼ばれる金属アルコキシドの加水分解、縮合、乾燥、（場合によっては焼成）によって固体を得る方法を用いる。例えば、特開2000-272932号公報、特開2000-256007号公報、特開2000-357524号公報、特開2001-93543号公報、特許文献1、非特許文献1等に記載されている方法を用いることができる。一般には縮合のために酸触媒を用いるが、上記[1-1]及び[1-2]で述べた有機ケイ素化合物を前駆体として用いる本発明では、[1-2]で述べた前駆体自身が酸触媒となるため、別途酸を添加しなくてもよい。

【0043】

本発明のプロトン交換膜の典型的な作製方法は、一般式(5)及び／又は(6)で表される化合物を任意の溶媒（メタノール、エタノール、イソプロパノール等）に溶解した後酸化剤を添加し、-SH基又は $-(S)_r$ -基を-SO₃H基に変換する。得られたゾルを、任意の溶媒に溶解した[1-1]に記載の有機ケイ素化合物と混合し、アルコキシシリル基の加水分解と縮重合（以下「ゾルーゲル」反応という）を進行させる。あるいは、一般式(5)及び／又は(6)で表される化合物と[1-1]に記載した有機ケイ素化合物を任意の溶媒（メタノール、エタノール、イソプロパノール等）に溶解した後酸化剤を添加し、-SH基又は $-(S)_r$ -基を-SO₃H基に変換後、ゾルーゲル反応を進行させる。その際必要に応じ加熱してもよい。反応混合液（ゾル）の粘度は、徐々に増し、溶媒を留去、乾燥すると固体（ゲル）が得られる。流動性がある段階で、ゾルを所望の容器に流し込むか、塗布した後、溶媒留去、乾燥することにより膜状の固体を得ることができる。生成するシリカのネットワークをより緻密にするため、必要に応じ乾燥後さらに加熱することも可能である。

【0044】

ゾルーゲル反応に用いる溶媒は、前駆体の有機ケイ素化合物を溶解するものであれば特に制限はないが、好ましくはカーボネート化合物（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等）、複素環化合物（3-メチル-2-オキサゾリジノン、N-メチルピロリドン等）、環状エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフラン等）、鎖状エーテル類（ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等）、多価アルコール類（エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等）、ニトリル化合物（アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロ

ピオニトリル、ベンゾニトリル等)、エステル類(カルボン酸エステル、リン酸エステル、ホスホン酸エステル等)、非プロトン極性物質(ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等)、非極性溶媒(トルエン、キシレン等)、塩素系溶媒(メチレンクロリド、エチレンクロリド等)、水等を用いることができる。中でも、エタノール、イソプロパノール、フッ素置換アルコール等のアルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類等が特に好ましい。これらは単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0045】

乾燥速度を制御する目的で、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、スルホラン、ジオキサン等の沸点が100℃以上の溶媒を上記溶媒に添加しても良い。全溶媒量は、前駆体化合物1gに対し好ましくは0.1~100gであり、より好ましくは1~10gである。

【0046】

ゾルーゲル反応の進行を速める目的で酸触媒を用いてもよい。酸触媒としては無機又は有機のプロトン酸が好ましい。無機プロトン酸としては、塩酸、硫酸、リン酸類(H_3PO_4 、 H_3PO_3 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、メタリン酸、ヘキサフルオロリン酸等)、硼酸、硝酸、過塩素酸、テトラフルオロ硼酸、ヘキサフルオロ砒素酸、臭化水素酸、固体酸(タンゲストリン酸、タンゲステンペルオキソ錯体等)等が挙げられる。有機プロトン酸としては、リン酸エステル類(例えば炭素数1~30のリン酸エステル類であり、リン酸メチルエステル、リン酸プロピルエステル、リン酸ドデシルエステル、リン酸フェニルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸ジドデシルエステル等)、亜リン酸エステル類(例えば炭素数1~30の亜リン酸エステル類であり、亜リン酸メチルエステル、亜リン酸ドデシルエステル、亜リン酸ジエチルエステル、亜リン酸ジイソプロピル、亜リン酸ジドデシルエステル等)、スルホン酸類(例えば炭素数1~15のスルホン酸類であり、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ヘキサフルオロベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ドデシルスルホン酸等)、カルボン酸類(例えば炭

素数 1～15 のカルボン酸類であり、酢酸、トリフルオロ酢酸、安息香酸、置換安息香酸等)、イミド類(ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸、トリフルオロメタンスルホニルトリフルオロアセトアミド等)、ホスホン酸類(例えば炭素数 1～30 のホスホン酸類であり、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、ジフェニルホスホン酸、1,5-ナフタレンビスホスホン酸等)等の低分子化合物、又はナフィオン(登録商標)に代表されるパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー、側鎖にリン酸基を有するポリ(メタ)アクリレート(特開2001-114834号公報)、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン(特開平6-93111号公報)、スルホン化ポリエーテルスルホン(特開平10-45913号公報)、スルホン化ポリスルホン(特開平9-245818号公報)等の耐熱芳香族高分子のスルホン化物等のプロトン酸部位を有する高分子化合物が挙げられる。これらを2種以上併用することも可能である。

【0047】

ゾルーゲル反応の反応温度は反応速度に関連し、前駆体の反応性と酸の種類及びその量に応じて選択することができる。好ましくは-20～150℃であり、より好ましくは0～80℃であり、さらに好ましくは20～60℃である。

【0048】

[2-2] 重合性基Mによる重合

重合性基Mが、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、エチニル基等のエチレン性不飽和残基である場合、大津隆行・木下雅悦共著、「高分子合成の実験法」、化学同人や大津隆行著、「講座重合反応論 1 ラジカル重合 (I)」, 化学同人に記載された一般的な高分子合成法であるラジカル重合法を用いることができる。ラジカル重合法としては、熱重合開始剤を用いる熱重合法と光重合開始剤を用いる光重合法を使用することができる。熱重合開始剤の好ましい例としては、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)等のアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキシド等の過氧化物系開始剤等が挙げられる。光重合開始剤の好ましい例としては、 α -カルボニル化合物(米国特許2367661号及び同2367670号の各明細書)、アシロインエーテル(米国特許244828号明細書)、 α -炭化水

素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許2722512号明細書）、多核キノン化合物（米国特許3046127号及び同2951758号の各明細書）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許35493676号明細書）、アクリジン及びフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報及び米国特許4239850号明細書）、オキサジアゾール化合物（米国特許4212970号明細書）等が挙げられる。

【0049】

重合開始剤は、上記[2-1]のゾルーゲル反応前に反応液に添加しても、ゾルーゲル反応後反応液を塗布する直前に添加しても良い。重合開始剤の添加量はモノマー総量に対し好ましくは0.01~20質量%であり、より好ましくは0.1~10質量%である。

【0050】

Mで表される重合性基がエポキシ基、オキセタニル基等の環状アルキレンオキシド基の場合、重合触媒としてはプロトン酸（上記[2-1]で挙げたプロトン酸）やルイス酸（好ましくは三フッ化ホウ素（エーテル錯体を含む）、塩化亜鉛、塩化アルミニウム等）を用いることができる。プロトン酸としてゾルーゲル反応のプロトン酸を用いる場合には、重合性基Mの重合用に特に添加する必要はない。重合触媒を添加する場合には、塗布する直前に反応液に添加するのが好ましい。通常、重合は塗布後に加熱又は光照射により膜中で進行させる。

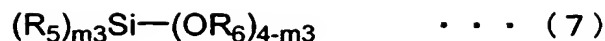
【0051】

[2-3] 他のケイ素化合物との併用

材料の膜特性を向上させるため、必要に応じて、上記[1-1]及び[1-2]に記載した2種以上の前駆体を混合して用いてもよい。例えば、一般式(3)で表される前駆体におけるm1が3と2の化合物を混合するか、一般式(4)で表される前駆体におけるm2が3と2の化合物を混合するか、これらを組み合わせることによってより柔軟な膜を形成することができる。これらの前駆体にさらに他のケイ素化合物を添加してもよく、他のケイ素化合物の例としては、下記一般式(7)で表される有機ケイ素化合物又はそれらをモノマーとするポリマーが挙げられる。

【0052】

【化18】



【0 0 5 3】

一般式(7)中、 R_5 は置換又は無置換のアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、 R_6 は水素原子、アルキル基、アリール基又はシリル基を表し、 m_3 は0～4の整数を表し、 m_3 又は $4-m_3$ が2以上のとき R_5 又は R_6 はそれぞれ同一でも異なってもよい。また、 R_5 又は R_5 の置換基により互いに連結し、多量体を形成してもよい。

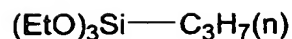
【0 0 5 4】

一般式(7)の m_3 は0又は1が好ましく、 R_6 はアルキル基が好ましい。さらに m_3 が0のときの好ましい化合物の例としては、テトラメトキシシラン (TMOS)、テトラエトキシシラン (TEOS) 等が挙げられ、 m_3 が1又は2のときの好ましい化合物の例としては以下の化合物が挙げられる。

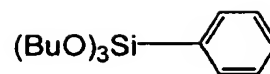
【0 0 5 5】

【化19】

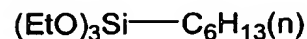
(7-1)



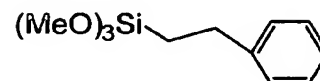
(7-5)



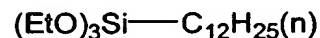
(7-2)



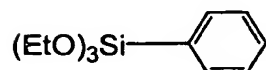
(7-6)



(7-3)

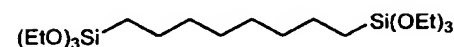


(7-4)

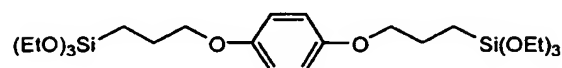


Mol. Wt.: 240.37

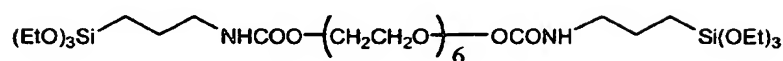
(7-7)



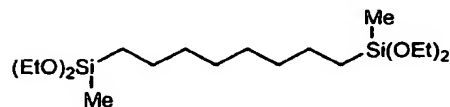
(7-8)



(7-9)



(7-10)



【0056】

一般式(7)で表される化合物を併用する場合、前駆体の有機ケイ素化合物に対して、1～50モル%の範囲で用いるのが好ましく、1～20モル%の範囲で用いるのが更に好ましい。

【0057】

本発明において、ゾルーゲル反応混合物を塗布する際の支持体は、特に限定されないが、好ましい例としては、ガラス基板、金属基板、高分子フィルム、反射板等を挙げることができる。高分子フィルムの例としては、TAC（トリアセチルセルロース）等のセルロース系高分子フィルム、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PEN（ポリエチレンナフタレート）等のエステル系高分子フィルム、PTF

E (ポリトリフルオロエチレン) 等のフッ素系高分子フィルム、ポリイミドフィルム等が挙げられる。塗布方式は公知の方法でよく、例えばカーテンコーティング法、押し出しコーティング法、ロールコーティング法、スピンコーティング法、ディップコーティング法、バーコーティング法、スプレーコーティング法、スライドコーティング法、印刷コーティング法等を用いることができる。

【0058】

支持体より剥離して得られる有機-無機ハイブリッド型プロトン伝導膜の厚さは、10～500 μm が好ましく、25～100 μm が特に好ましい。

【0059】

[3] 燃料電池

本発明の有機-無機ハイブリッド型プロトン伝導膜を用いた燃料電池について説明する。図1は燃料電池電極膜複合体（以下「MEA」という）10の構成を示す。MEA10は、プロトン伝導膜11と、それを挟んで対向するアノード電極12及びカソード電極13を備える。

【0060】

アノード電極12とカソード電極13は、多孔質導電シート（例えばカーボンペーパー）12a、13aと触媒層12b、13bからなる。触媒層12b、13bは、白金粒子等の触媒金属を担持したカーボン粒子（例えばケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ等）をプロトン伝導材料（例えばナフィオン等）に分散させた分散物からなる。触媒層12b、13bをプロトン伝導膜11に密着させるために、多孔質導電シート12a、13aに触媒層12b、13bを塗設したものを、プロトン伝導膜11にホットプレス法（好ましくは120～130℃、2～100 kg/cm^2 ）で圧着するか、適当な支持体に触媒層12b、13bを塗設したものを、プロトン交換膜11に転写しながら圧着した後、多孔質導電シート12a、13aで挟み込む方法を一般に用いる。

【0061】

図2は燃料電池単セルの一例を示す。燃料電池はMEA10と、MEA10を挟持する一対のセパレータ21、22と、セパレータ21、22に取り付けられたステンレスネットからなる集電体17及びパッキン14とを有する。アノード極側のセパレータ21には

アノード極側開口部15が設けられ、カソード極側のセパレータ22にはカソード極側開口部16が設けられている。アノード極側開口部15からは、水素、アルコール類（メタノール等）等のガス燃料又はアルコール水溶液等の液体燃料が供給され、カソード極側開口部16からは、酸素ガス、空気等の酸化剤ガスが供給される。

【0062】

【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0063】

実施例 1

1. プロトン伝導膜の作製

本発明のプロトン伝導膜E-1～E-7及び比較用のプロトン伝導膜R-1を以下の方法により作製した。

【0064】

(1) プロトン伝導膜E-1の作製

化合物(5-2) 1.61 gをメタノール4.8 gに溶解し、30%過酸化水素水2.6 gを添加した。この混合物を室温で24時間攪拌した後、NMRにより化合物(5-2)の-SH基消失と-SO₃H基の生成を確認した。このようにして調製したゾル(SOL-1)は無色透明であり、冷暗所（5℃）で10日間安定であった。

【0065】

次に前駆体(3-1) 0.2 g、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール0.6mlの溶液に、SOL-1 1.5g及びキシレン0.2 mlを添加し、50℃で3時間加熱攪拌した。この混合物をポリイミド膜（ユーピレックス-75S、宇部興産（株）製）上に流延し、室温で24時間乾燥した後、固化した塗布物をポリイミド膜より剥離し、厚さ120μmの白色の膜を得た。

【0066】

(2) プロトン伝導膜E-2の作製

前駆体(3-3) 0.2 g、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール0.6 mlの溶液に、SOL-1 1.2 g及びキシレン0.2mlを添加し、50℃で3時間加熱攪拌した。得られ

た混合物をポリイミド膜（ユーピレックス-75S、宇部興産（株）製）上に流延し、室温で24時間乾燥した後、固化した塗布物をポリイミド膜より剥離し、厚さ110 μ mの白色の膜を得た。

【 0 0 6 7 】

(3) プロトン伝導膜E-3の作製

前駆体(3-3) 0.2 g及び化合物(5-2) 0.2 gをイソプロピルアルコール1.5 g、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール0.6 ml及びキシレン0.2 mlに溶解し、30%過酸化水素水0.33 gを添加した。この混合物を室温で24時間攪拌した後、50℃で3時間加熱攪拌した。得られた混合物をポリイミド膜（ユーピレックス-75S、宇部興産（株）製）上に流延し、室温で24時間乾燥した後、固化した塗布物をポリイミド膜より剥離し、厚さ120 μ mの白色の膜を得た。

【 0 0 6 8 】

(4) プロトン伝導膜E-4の作製

前駆体(3-3) 0.11 g、前駆体(3-4) 0.09 g、及び2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール0.6 mlの溶液に、SOL-1 1.2 g及びキシレン0.2 mlを添加し、50℃で5時間加熱攪拌した。得られた混合物をポリイミド膜（ユーピレックス-75S、宇部興産（株）製）上に流延し、室温で24時間乾燥した後、固化した塗布物をポリイミド膜より剥離し、厚さ110 μ mの白色の膜を得た。

【 0 0 6 9 】

(5) プロトン伝導膜E-5の作製

前駆体(3-11) 0.25 g及び2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール0.6 mlの溶液に、SOL-1 1.2 g及びキシレン 0.2 mlを添加し、50℃で5時間加熱攪拌した。得られた混合物をポリイミド膜（ユーピレックス-75S、宇部興産（株）製）上に流延し、室温で24時間乾燥した後、固化した塗布物をポリイミド膜より剥離し、厚さ100 μ mの白色の膜を得た。

【 0 0 7 0 】

(6) プロトン伝導膜E-6の作製

化合物(5-3) 1.47 gをメタノール4.4 gに溶解し、30%過酸化水素水2.55 gを添加した。この混合物を室温で24時間攪拌した後、NMRにより化合物(5-3)の-SH

基の消失と-SO₃H基の生成を確認した。このようにして調製したゾル (SOL-2) は無色透明であり、冷暗所 (5℃) で5日間安定であった。

【 0 0 7 1 】

前駆体(3-11) 0.2 g及び2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール0.6mlの溶液に、SOL-2 0.9 g及びキシレン0.2 mlを添加し、50℃で3時間加熱攪拌した。得られた混合物をポリイミド膜 (ユーピレックス-75S、宇部興産 (株) 製) 上に流延し、室温で24時間乾燥した後、固化した塗布物をポリイミド膜より剥離し、厚さ130 μ mの白色の膜を得た。

【 0 0 7 2 】

(7) プロトン伝導膜E-7の作製

化合物(5-2) 0.54 g及び化合物(5-9) 1.32 gをメタノール5.6 gに溶解し、30%過酸化水素水3.5 gを添加した。この混合物を室温で24時間攪拌した後、NMRにより化合物(5-2)及び化合物(5-9)の-SH基の消失と-SO₃H基の生成を確認した。このようにして調製したゾル (SOL-3) は無色透明であり、冷暗所 (5℃) で7日間安定であった。

【 0 0 7 3 】

前駆体(3-11) 0.27 g及び2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール0.6 mlの溶液に、SOL-3 1.1 g及びキシレン0.2 mlを添加し、50℃で3時間加熱攪拌した。得られた混合物をポリイミド膜 (ユーピレックス-75S、宇部興産 (株) 製) 上に流延し、室温で24時間乾燥した後、固化した塗布物をポリイミド膜より剥離し、厚さ120 μ mの白色の膜を得た。

【 0 0 7 4 】

(8) プロトン伝導膜R-1の作製

前駆体(3-1) 0.23 gとTEOS 0.1 gをエタノールに溶解し、25℃で2%塩酸水50 μ lを添加し、20分間攪拌した。ここにリン酸イソプロパノール溶液 (85%リン酸 (H₃PO₄、167 mg) /イソプロパノール 1 ml) を添加し、25℃で30分間攪拌した後、テフロンシート上にアプリケーションタを用いて塗布した。室温で2時間静置後、50℃で2時間、さらに80℃で3時間加熱した。その後テフロンシートから剥がし、厚さ100 μ mの透明シート状固体R-1を得た。

【 0 0 7 5 】

2. メタノール水溶液に対する耐性

得られたプロトン伝導膜 (E-1~E-7、R-1) 及びナフィオン117を直径13 mmの円形に打ち抜いてサンプルとし、それぞれ10質量%メタノール水溶液 5mlに、48時間浸漬した。本発明のプロトン伝導膜 (E-1~E-7) は、ほとんど膨潤が見られず、浸漬前と比較し形状及び強度の変化が見られなかった。それに対して、比較用サンプルR-1はヒビ割れが生じた。またメタノール水溶液に理論量の85質量%のリン酸が溶出した。ナフィオン117では約70質量%の膨潤が見られ、膜の形状変化も観察された。以上から、本発明のプロトン伝導膜は、直接メタノール型燃料電池に使用する燃料のメタノール水溶液に対して、十分な耐性を有することがわかった。

【 0 0 7 6 】

3. イオン伝導度及び膜の柔軟性

プロトン伝導膜 (E-1~E-7、R-1) 及びナフィオン117を直径13 mmの円形に打ち抜き、2枚のステンレス板に挟み、交流インピーダンス法により、25℃、相対湿度95%におけるイオン伝導度を測定した。また、膜の柔軟性を折り曲げ試験により定性的に評価した。結果を表1に示す。

【 0 0 7 7 】

【表 1】

プロトン伝導膜	イオン伝導度 $\times 10^{-3} \text{ S/cm}$	膜質の定性評価 (* 1)	備考
E-1	0.22	○	本発明
E-2	0.28	○	本発明
E-3	0.36	◎	本発明
E-4	0.26	◎	本発明
E-5	0.29	○	本発明
E-6	0.25	○	本発明
E-7	0.27	◎	本発明
R-1	0.12	△	比較例
ナフィオン 117	6.20	◎	比較例

(*1) ◎・・・柔軟な膜、○・・・柔軟だが比較的割れやすい膜、△・・・比較的柔軟だが割れやすい膜

【0078】

(結果)

本発明のプロトン伝導膜 (E-1～E-7) は、ナフィオン117には及ばないものの、比較例の膜 (R-1) に比べ柔軟性を有し、かつ高いイオン伝導度を示すことがわかった。

【0079】

実施例 2

1. 触媒膜の作製

白金担持カーボン (VulcanXC72に白金50wt%を担持) 2gとナフィオン溶液 (5%アルコール水溶液) 15gを混合し、超音波分散器で30分間分散させた。分散物の平均粒子径は約500 nmであった。得られた分散物をカーボンペーパー (厚さ350 μm) 上に塗設し、乾燥した後、直径9mmの円形に打ち抜いた。

【0080】

2. MEAの作製

実施例 1 で作製したプロトン伝導膜 (E-1、E-3、E-4、E-5、E-7) 及びナフィオン117の両面に、1 で得られた触媒膜を塗布面がプロトン伝導膜に接するように張り合わせ、120℃、50 kg/cm²でホットプレスし、MEA-1～MEA-6を作製した。

【0081】

3. 燃料電池特性

2 で得られたMEAを図 2 に示す燃料電池にセットし、アノード側開口部15に50質量%のメタノール水溶液を注入した。この時カソード側開口部16は大気と接するようにした。アノード電極12とカソード電極13の間に、ガルバノスタットで5 mA/cm²の定電流を通電し、この時のセル電圧を測定した。結果を表 2 に示す。

【0082】

【表 2】

プロトン 伝導膜	MEA	電池 C	端子電圧 (V) 経時変化			備考
			初期	0.5 時間後	1 時間後	
E-1	1	1	0.57	0.55	0.53	本発明
E-3	2	2	0.59	0.57	0.56	本発明
E-4	3	3	0.56	0.54	0.52	本発明
E-5	4	4	0.58	0.56	0.55	本発明
E-7	5	5	0.57	0.55	0.53	本発明
ナフィオン 117	6	6	0.66	0.45	0.37	比較例

【0083】

(結果)

ナフィオン膜を用いたMEA-6により作製した電池C-6の初期電圧は高いものの、経時的に電圧が低下した。この経時的な電圧低下は、アノード電極12側に供給された燃料のメタノールが、ナフィオン膜を通過してカソード電極13側に漏れる、いわゆるメタノールクロスオーバー現象による。それに対し、本発明のプロトン伝導膜を用いたMEA-1～5により作製した電池C-1～5は電圧が安定しており、ナフィオン膜を用いた電池C-6に比べより高い電圧を維持できることがわかる。

【0084】

【発明の効果】

以上より、本発明の有機－無機ハイブリッド型プロトン伝導膜は、柔軟性を有し、かつプロトン供与体の溶出も少ない。さらに、室温でのイオン伝導度が高く、メタノール水溶液に対する耐性が高く、メタノールクロスオーバーが低減されている。そのため、直接メタノール型燃料電池に用いた場合、従来のプロトン伝導膜より高い出力を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のプロトン伝導膜を用いた触媒電極接合膜の構成を示す概略断面図である。

【図 2】 本発明の燃料電池の構造の一例を示す概略断面図である。

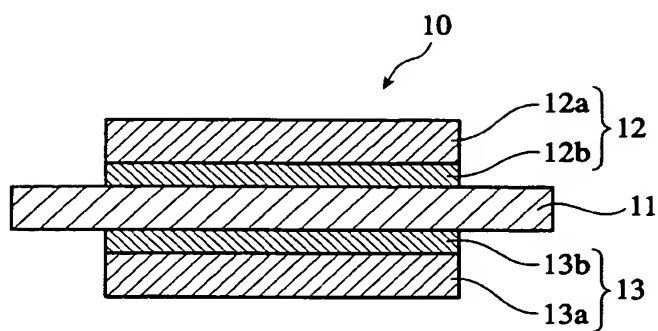
【符号の説明】

- 10・・・燃料電池電極膜複合体 (MEA)
- 11・・・プロトン伝導膜
- 12・・・アノード電極
- 12 a・・・アノード極多孔質導電シート
- 12 b・・・アノード極触媒層
- 13・・・カソード電極
- 13 a・・・カソード極多孔質導電シート
- 13 b・・・カソード極触媒層
- 14・・・パッキン
- 15・・・カソード極側開口部
- 16・・・アノード極側開口部
- 17・・・集電体
- 21, 22・・・セパレータ

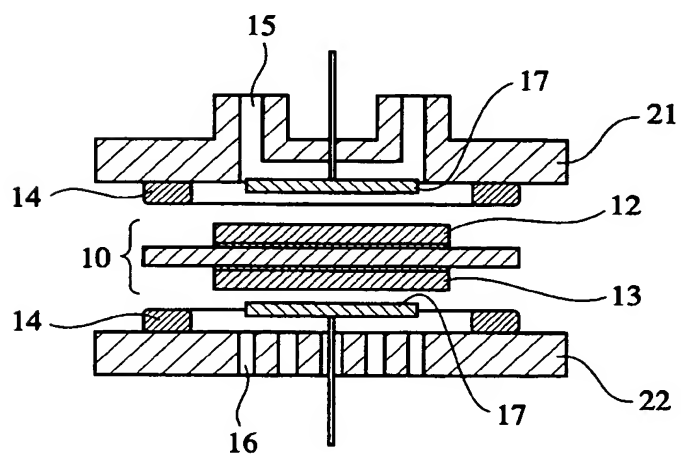
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プロトン伝導性が高く、プロトン供与体の溶出がなく、柔軟性を有し、DMFC用として好適なメタノール透過性の低いプロトン伝導膜、及びそれを用いた燃料電池を提供する。

【解決手段】 重合性基と加水分解性のケイ素アルコキシドを置換基として導入した化合物、及びプロトン供与性基又はその前駆体を置換基として導入した化合物を用い、ゾルーゲルプロセスによる加水分解及び重縮合反応により得られる有機-無機ハイブリッド型プロトン伝導材料、及びそれを用いた燃料電池。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 2 3 7 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社